

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-323294

(43)Date of publication of application : 22.11.2001

(51)Int.Cl.

C10M173/02
C10M107/46
C10M107/54
C10M125/24
C10M135/18
C10M135/22
C10M135/26
C10M135/32
C10M135/36
C10M145/12
C10M159/18
// C10N 10:04
C10N 10:08
C10N 10:10
C10N 10:12
C10N 10:14
C10N 10:16
C10N 20:00
C10N 30:00
C10N 30:06
C10N 40:24

(21)Application number : 2001-149839

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
MEC INTERNATL:KK
OSHIMA HEIJIRO

(22)Date of filing : 18.11.1997

(72)Inventor : OSHIMA HEIJIRO
TAKEUCHI MASAHIKO
IKESUE FUMIO
KASHIMURA NORITOSHI
KAWAHARA FUMIO
TOMONO MITSURU

(30)Priority

Priority number : 08306910 Priority date : 18.11.1996 Priority country : JP

(54) AQUEOUS LUBRICATING AGENT HAVING SULFUR AS COORDINATED ATOM AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize an aqueous lubricating agent not containing oil and capable of forming a lubricating oil necessary for a heavy processing of a metal by only applying it on the metal surface.

SOLUTION: This aqueous lubricating agent is obtained by suspending or dispersing a metal chelate compound with a surfactant, or the like. The used metal chelate compound is obtained by coordinating plural or multiple site chelate ligands having sulfur, as at least one of the ligands at the coordinating site of at least 1 kind of metal among zinc, manganese, iron, molybdenum, tin and antimony. The aqueous lubricating agent forms a strong lubricating membrane on the metal surface on being applied on the metal surface. Since the lubricating membrane has the sulfur atom as the coordinating atom, the membrane is decomposed and forms sulfur radical by a tribo reaction when it is heavily compressed. The sulfur radical is rich in reactivity, and rapidly reacts with the metal surface to generate a metal sulfide having a lubricating effect. Further, the sulfur radical reacts with the metal ion formed by the decomposition of the metal chelate compound to form also the metal sulfide having the lubricating effect. In this way, the aqueous lubricating agent provides the good lubricating effect.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.09.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-323294
(P2001-323294A)

(43) 公開日 平成13年11月22日 (2001. 11. 22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ノート* (参考)
C 1 0 M 173/02		C 1 0 M 173/02	4 H 1 0 4
107/46		107/46	
107/54		107/54	
125/24		125/24	
135/18		135/18	
審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-149839 (P2001-149839)	(71) 出願人	000003207
(62) 分割の表示	特願平10-523466の分割		トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成9年11月18日 (1997. 11. 18)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(31) 優先権主張番号	特願平8-306910	(71) 出願人	593078257
(32) 優先日	平成8年11月18日 (1996. 11. 18)		株式会社メックインターナショナル
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		愛知県豊田市柿本町7丁目16番地1
		(71) 出願人	594153959
			尾嶋 平次郎
			愛知県刈谷市下重原町4-7
		(72) 発明者	尾嶋 平次郎
			愛知県刈谷市下重原町4-7
		(74) 代理人	100091742
			弁理士 小玉 秀男 (外1名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫黄を配位原子とする水系潤滑剤とその使用方法

(57) 【要約】

【課題】 金属表面に塗布するだけで、金属の重加工に必要な潤滑膜を形成する、油を含まない水系潤滑剤を実現する。

【解決手段】 この水系潤滑剤は、金属キレート化合物を界面活性剤等で水に懸濁ないし分散させたものである。ここで用いる金属キレート化合物は、配位原子の少なくとも一つを硫黄とする複座又は多座のキレート配位子が、亜鉛、マンガン、鉄、モリブデン、錫、アンチモンの内の一種以上の金属の配位座に配位したものである。この水系潤滑剤は金属表面に塗布されると金属表面に強固な潤滑膜を形成する。この潤滑膜は硫黄を配位原子とするために、極圧されるとトライボ反応によって分解してイオウラジカルを生成する。このイオウラジカルは反応性に富んでおり、金属表面と迅速に反応して潤滑効果を有する硫化金属を生成する。またこのイオウラジカルは金属キレート化合物が分解することで生成される金属イオンと反応し、これもまた潤滑効果を有する硫化金属を生成する。このようにしてこの水系潤滑剤は良好な潤滑作用をもたらす。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 配位原子の少なくとも一つを硫黄とする複座又は多座のキレート配位子が、亜鉛、マンガン、鉄、モリブデン、錫、アンチモンの内の一種以上の金属の複数の配位座を部分的に満たして配位するとともに、残りの配位座に硫黄を配位原子としない配位子が配位した混配位子金属キレート化合物が、水に懸濁ないし分散している水系潤滑剤。

【請求項2】 前記の混配位子金属キレート化合物が、陰イオン系または非イオン系の界面活性剤によって、水に懸濁ないし分散している請求項1に記載の水系潤滑剤。

【請求項3】 請求項1または2に記載の水系潤滑剤に、可溶性縮合リン酸塩、可溶性ポリカルボン酸型高分子活性剤及び／又は可溶性ポリオキシカルボン酸塩が添加された水系潤滑剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は金属素材の表面と金属型の成形表面の少なくとも一方に塗布してその金属表面に潤滑膜を形成し、素材と型との間の摩擦を低減させて良質な塑性加工を可能とする水系潤滑剤に関する。本発明はまた、その水系潤滑剤の使用法とその水系潤滑剤の製造に特に適した化学物質にも関する。

【従来の技術】金属素材に、鍛造、押出し、引抜き、圧延、プレス等の塑性加工を施す場合、金属素材の表面及び／又は金属型の成形表面に潤滑膜を形成して素材と型との間の摩擦を低減し、かじり、焼き付き等の発生を防止する必要がある。もっとも普通には、金属をリン酸亜鉛溶液に沈めて表面にリン酸亜鉛ないしリン酸鉄系の化成皮膜（以下これをリン酸皮膜という）を生成し、さらにこれをナトリウム石鹸等に沈めて金属石鹸層を表面に生成する。この方法によると、良質な表面保護膜が得られ、重加工（素材表面の伸び率が大きい加工を言う）が可能となる。但し、この方法を実施するには水洗、湯洗、酸洗等の洗浄処理を必要とすることもあって各種の装置を必要とする。又上記処理にそれぞれ長時間が掛かりリードタイムが長くなる。通常一連の処理を終了するのに30分以上を必要とする。さらにその処理時間内に後工程で塑性加工される分量の金属の全量を一度に表面処理する必要がある、少量多品種の生産になじまない。これらの問題を克服するために、加工油の利用が検討されている。例えば、特開平7-118682号公報には、鉱油の中に、高級アルキル基を導入して親油性が付与された亜鉛ジチオオキシフェート、モリブデンジチオカーバメート等の亜鉛ないしモリブデンの塩を分散させた加工油が提案されている。

【発明が解決しようとする課題】この加工油によると上述の課題の多くは解決されるが、油を主成分とするために、周辺の機械に油が付着して汚れたり、オイルミスト

が発生するなどの問題が生じる。すなわち作業環境の悪化が避けられない。このほか、塑性加工後に素材表面の脱脂処理が必要とされるなど、多くの課題を残している。

【0002】

【課題を解決するための手段】この発明は上述の課題を解決するものであり、油を含まない水系潤滑剤を塗布することで表面に潤滑膜が形成されるようにする。これができる、油を使用しないために、作業環境を悪化させたり、後で脱脂処理を必要とすると言った問題が解決される。又、塗布すれば良いことから、大がかりな設備を必要としたり、一度に多量の素材を処理しなければならないといった問題も解決される。請求の範囲1に記載の発明は水系潤滑剤自体に関し、この水系潤滑剤は金属キレート化合物を水に懸濁ないし分散させたものである。ここで用いる金属キレート化合物は、配位原子の少なくとも一つを硫黄とする複座又は多座のキレート配位子が、亜鉛、マンガン、鉄、モリブデン、錫、アンチモンの内の一種以上の金属の配位座に配位したものである。ここでいう懸濁とは、例えば攪拌等を続けることで金属キレート化合物が水中に分布していることをいう。また分散とは界面活性剤等によって金属キレート化合物が沈殿を生じない状態で水中に分布していることをいう。金属キレート化合物を水に分散させるには、陰イオン系または非イオン系界面活性剤が好適に用いられる。上記金属の配位座は複数有り、その複数の配位座の全てに上記キレート配位子が配位していても良いが、複数の配位座の内の一部にのみ上記キレート配位子が配位して残部の配位座には上記キレート配位子以外のものが配位していてもよい。この潤滑剤は、予め作成された金属キレート化合物を水に分散させて製造することもでき、あるいは、金属塩が溶解している水溶液にキレート配位子を加えることで製造することもできる。金属の種類は1種類以上の任意の種類数で良く、種類数が多くなると加工可能な条件や加工可能な金属の種類が拡大する。この水系潤滑剤は金属素材表面及び／又は金属型の成形表面に塗布されて金属表面に強固な潤滑膜を形成する。この潤滑膜は硫黄を配位原子とするために、極圧されるとトライボ反応によって分解してイオウラジカルを生成する。このイオウラジカルは反応性に富んでおり、金属表面と迅速に反応して潤滑効果を有する硫化金属を生成する。またこのイオウラジカルは金属キレート化合物が分解することで生成される金属イオン（亜鉛、マンガン、鉄、モリブデン、錫、アンチモンの内の一種以上）と反応し、これもまた潤滑効果を有する硫化金属を生成する。このようにしてこの水系潤滑剤は良好な潤滑作用をもたらす。請求の範囲2に記載の発明は、水系潤滑剤の製造に特に適した化学物質に関する。この化学物質は混配位子金属キレート化合物であり、配位原子の少なくとも一つを硫黄とする複座又は多座のキレート配位子が、亜鉛、

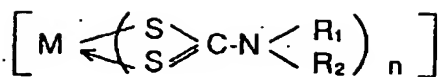
マンガン、鉄、モリブデン、錫、アンチモンの内の一種以上の金属の複数の配位座を部分的に満たして配位するとともに、残りの配位座には硫黄を配位原子としない配位子が配位している。即ち、硫黄を配位原子とするキレート配位子が金属の全部の配位座を満たさず、一部の配位座には配位していないことを特徴とする。この混配位子金属キレート化合物は、水に懸濁ないし分散されて水系潤滑剤として使用されると非常に良好な潤滑膜を生成する。請求の範囲3に記載の発明も、水系潤滑剤の製造に特に適した化学物質に関する。この化学物質は、金属の複数の配位座の内の一部に硫黄を配位原子とするキレート配位子が配位し、残りの配位座には水酸化物イオン、縮合リン酸、ポリカルボン酸型高分子活性剤及び／又はポリオキシカルボン酸が配位していることを特徴とする。この混配位子金属キレート化合物は、硫黄を配位原子とするキレート配位子が金属に強固に配位し、水酸化物イオン、縮合リン酸、ポリカルボン酸型高分子活性剤及び／又はポリオキシカルボン酸が、酸素陰イオンを介して、金属に弱く配位する。この混配位子金属キレート化合物は、水に懸濁ないし分散されて水系潤滑剤として使用されると非常に良好な潤滑膜を形成する。請求の範囲5に記載の水系潤滑剤は、前記した水系潤滑剤に、可溶性縮合リン酸塩、可溶性ポリカルボン酸型高分子活性剤及び／又は可溶性ポリオキシカルボン酸塩が添加されている。これらの補助剤が付加されていると、潤滑膜の性能が向上する。可溶性縮合リン酸塩は系内に存在する界面活性剤と相俟って疎水性微粒子である金属キレート化合物の分散性を高める。可溶性ポリカルボン酸型高分子活性剤や可溶性ポリオキシカルボン酸塩は、潤滑膜の金属表面への付着力を高める。この補助剤が添加された水系潤滑剤を用いると厳しい重加工が可能となる。請求の範囲6の発明は、金属表面に予めリン酸皮膜が形成されている場合に、水溶液を用いてリン酸皮膜上に潤滑膜を形成する方法に関する。この方法では、予めリン酸皮膜が施された金属素材を、配位原子の少なくとも一つを硫黄とする多座又は複座のキレート配位子の水溶液に浸漬し、該キレート配位子と該リン酸皮膜内の亜鉛イオン及び／又は鉄イオンと反応させて該リン酸皮膜上に結晶性混配位子金属キレート化合物を生成する。この方法によると、リン酸皮膜による潤滑効果と、硫黄を配位原子として亜鉛イオン及び／又は鉄イオンにキレートした金属キレート化合物による潤滑作用が共に利用される。請求の範囲7の発明もリン酸皮膜上に潤滑膜を生成する方法に関し、この方法では、予めリン酸皮膜が施された金属素材を、請求の範囲4又は5に記載の水系潤滑剤に浸漬し、硫黄を配位原子とするキレート配位子でない方の配位子と該リン酸皮膜内の亜鉛イオン及び／又は鉄イオンと反応させて該リン酸皮膜上に、結晶性複核金属キレート化合物を生成する。この方法によると、リン酸皮膜による潤滑効果と、硫黄を配位原子として金属にキレ

ートした金属キレート化合物による潤滑作用が共に利用される。請求の範囲8の発明は水系潤滑剤の使用方法の発明に関し、金属素材の塑性加工に先立って、その金属素材の表面と金属型の成形表面の少なくとも一方に、請求の範囲1、4又は5に記載の水系潤滑剤を塗布してその表面に潤滑膜を形成させ、表面に潤滑膜が形成された状態でその金属素材を塑性加工することを可能にする。この発明は下記の記載を参照することでより明確に把握される。

【0003】

【発明の実施の形態】最初に配位原子の少なくとも一つを硫黄として、亜鉛、マンガン、鉄、モリブデン、錫、アンチモンの内の一種以上の金属をキレートした金属キレート化合物の実施の形態について説明する。以下に示す化学式1～28はこの種の金属キレート化合物を例示するものであり、化学式1～28に示すキレート配位子（式中のMを除いたもの）は水溶液中又は水・有機溶媒（アルコール類、ケトン類及びジオキサン）混合溶媒中に於いて上記の金属イオンと反応して水に不溶の結晶性沈殿を生じさせる。それら結晶性沈殿の配位構造を化学式1から28に示す。そこで生じた結晶性沈殿は金属キレート化合物である。この金属キレート化合物の結晶性沈殿を微細化し、それらの内の1種、2種、又は3種以上の異種金属キレート化合物を水中に懸濁ないし分散させたものが水系潤滑剤となる。化学式中、Mは、2価の亜鉛、2または3価のマンガン、2または3価の鉄、3又は4又は5価のモリブデン、2価の〔MoO₂S₄〕²⁺、2価の〔Mo₂S₄〕²⁺、2または4価の錫、3または5価のアンチモンもしくは2価のMoOあるいは1価のMoOSを示している。化学式1～12、15、16、18、19、及び28において、nはMの種類に応じて変化する。例えば、Mが亜鉛、錫またはアンチモンの場合はn=1又は2、Mがマンガンまたは鉄の場合はn=1、2又は3、Mがモリブデンの場合はn=1または2である。例えば、亜鉛の場合、n=1では、亜鉛の4つの配位座の内の2つにしか硫黄を配位原子とするキレート配位子が配位しない。この場合残りの2つの配位座には硫黄を配位原子とするキレート配位子以外のもの、例えば、水酸化物イオン、縮合リン酸、ポリカルボン酸型高分子活性剤及び／又はポリオキシカルボン酸等が配位する。一般的に以下に示す化学式において、金属Mの配位座の数が硫黄を配位原子とするキレート配位子では埋めきれない場合には、硫黄を配位原子とするキレート配位子に配位していない金属の配位座に、水酸化物イオン、縮合リン酸、ポリカルボン酸型高分子活性剤及び／又はポリオキシカルボン酸等の硫黄を有しない配位子が配位していることを意味している。

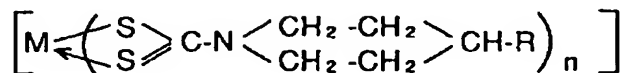
【化学式1】



ここで、 R_1 と R_2 は等しくてもよく、この場合、 $R_1 (=R_2)$ は、 H 、 CH_3 、 C_2H_5 、ノルマル C_3H_7 、*

* イソ C_4H_9 、ノルマル C_4H_9 、イソ C_4H_9 、第三 C_4H_9 、または C_6H_5 である。 R_1 と R_2 は異なってもよく、 R_1 が H の場合 R_2 は CH_3 、 C_2H_5 、ノルマル C_3H_7 、イソ C_4H_9 、ノルマル C_4H_9 、イソ C_4H_9 、第三 C_4H_9 、または C_6H_5 である。 R_1 が CH_3 または C_2H_5 の場合、 R_2 は C_6H_5 である。

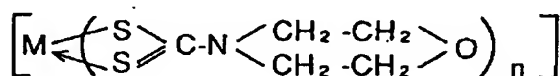
【化学式2】



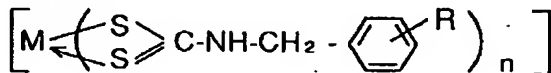
ここで、 R は、 H 、 CH_3 、または C_2H_5 である。

※【化学式4】

【化学式3】

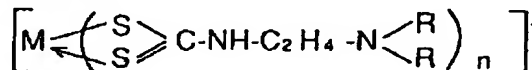


【化学式5】

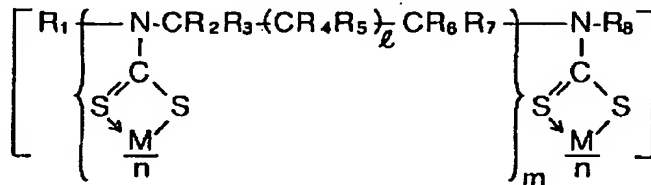


ここで R はオルト NO_2 、パラ NO_2 、メタ OCH_3 、メタ CH_3 またはメタ C_2H_5 である。

【化学式6】



★30 【化学式8】

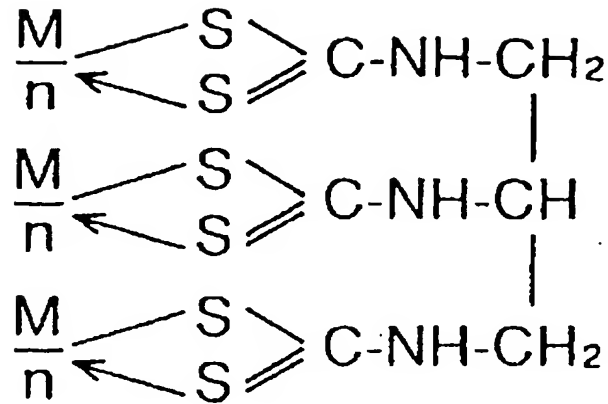


ここで $m=1$ で 1 (エル) $=0$ の場合、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_6 \sim R_8$ は H 、 R_4 は CH_3 で $R_2 \sim R_3$ 、 $R_6 \sim R_8$ は H 、 R_1 は C_2H_5 で $R_2 \sim R_3$ 、 $R_6 \sim R_8$ は H 、 R_1 はノルマル C_3H_7 またはイソ C_3H_7 であり、 $R_2 \sim R_3$ 、 $R_6 \sim R_8$ は H 、 R_1 はノルマル C_3H_7 、イソ C_3H_7 、または第三 C_4H_9 であり、 $R_2 \sim R_3$ 、 $R_6 \sim R_8$ は H 、 R_2 と R_3 は CH_3 であり、 R_1 、 $R_6 \sim R_8$ は H 、 R_2 と R_3 は CH_3 であり、 R_1 、 R_3 、 $R_7 \sim R_8$ は H 、 R_2 と R_3 と R_6 と R_7 は CH_3 であり、 R_1 と R_6 は H 、 R_2 と R_3 は CH_3 であり、 $R_2 \sim R_3$ 、 $R_6 \sim R_8$ は H 、 R_1 と R_6 は C_2H_5 であり、 $R_2 \sim R_3$ 、 $R_6 \sim R_8$ は H 、 R_1 と R_6 はノルマル C_3H_7 またはイソ C_3H_7 であり、 $R_2 \sim R_3$ 、 R_6 、 R_7 は

40

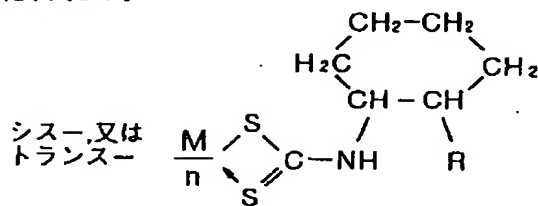
H 、 R_1 と R_6 はノルマル C_4H_9 、イソ C_4H_9 または第三 C_4H_9 であり、 $R_2 \sim R_3$ 、 $R_6 \sim R_8$ は H 、または R_2 と R_6 は C_6H_5 であり、 R_1 、 R_3 、 $R_7 \sim R_8$ は H である。 $m=1$ で 1 (エル) $=1$ の場合、 $R_1 \sim R_8$ は H または R_4 と R_5 は CH_3 であり、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_6 \sim R_8$ は H である。 $m=1$ で 1 (エル) $=2 \sim 7$ の場合、 $R_1 \sim R_8$ は H である。 $m=2 \sim 9$ で 1 (エル) $=0$ の場合、 $R_1 \sim R_8$ は H または R_2 は CH_3 であり、 R_1 、 R_3 、 $R_6 \sim R_8$ は H である。 $m=2 \sim 9$ で 1 (エル) $=1$ の場合、 $R_1 \sim R_8$ は H である。

【化学式9】

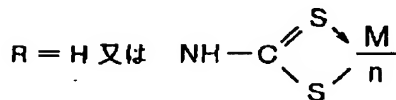


【化学式10】

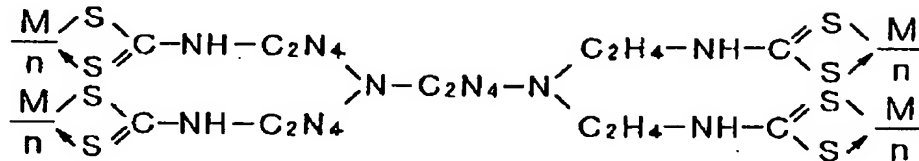
*【化学式11】



20



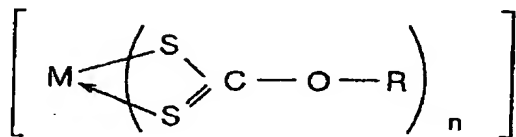
*



【化学式12】

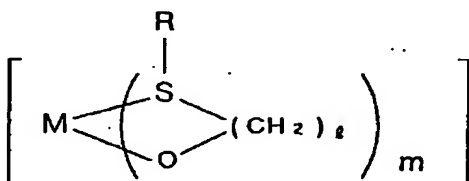
m = 2 ~ 3 である。

【化学式14】



ここでRは炭素数1~12の直鎖または分岐鎖のアルキル基である。

【化学式13】

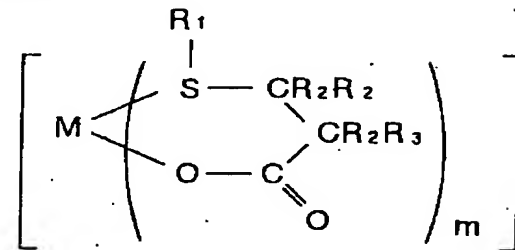


ここでRはHで、l (エル) = 2 ~ 3 で、m = 1 または Rは炭素数1~12のアルキル基で、l = 2 ~ 3 で、

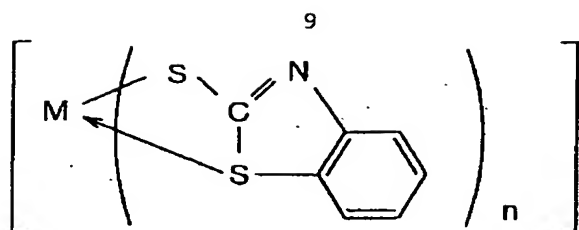
50

ここで R₁ ~ R₃ はHで、m = 1、R₁は炭素数1~12のアルキル基で、R₂ ~ R₃はHで、m = 2 または R₁ ~ R₂はHで、R₃はNH₂で、m = 2 である。

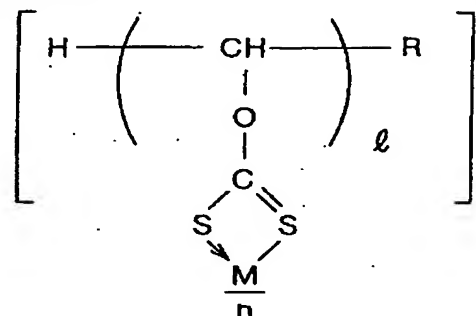
【化学式15】



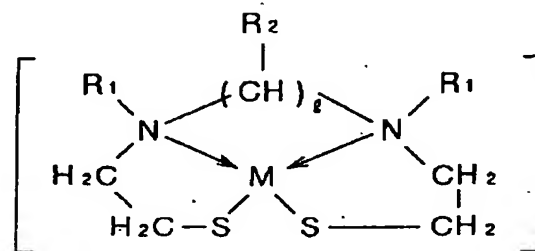
*ここで、RはHで、 $l=1\sim6$ で、 $n=2\sim3$ またはRはCOOHで、 $l=1\sim6$ で、 $n=2\sim3$ である。
【化学式17】



【化学式16】

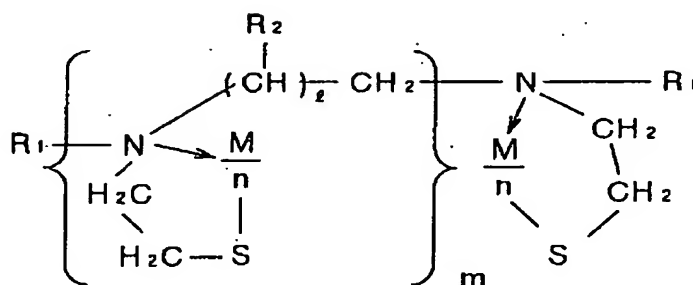


10



ここで、 R_1 と R_2 はHで、 $l=2\sim12$ 、 R_1 はHで、 R_2 は CH_3 で、 $l=2\sim12$ 、 R_1 は $C_2H_5S^-$ で、 R_2 はHで、 $l=2\sim12$ または R_1 は $C_2H_5S^-$ で、 R_2 は CH_3 で、 $l=2\sim12$ である。
【化学式18】

*

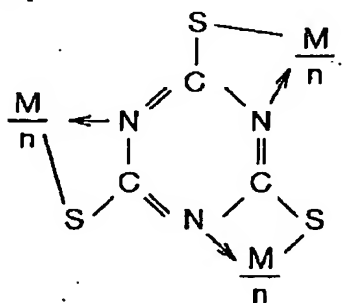


ここで、 R_1 と R_2 はHで、 $l=1\sim2$ で、 $m=1\sim6$ で、 $n=2\sim3$ または R_1 は $C_2H_5S^-$ で、 R_2 はHで、 $m=1\sim6$ で、 $n=1$ である。

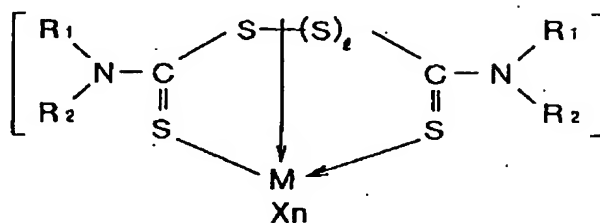
【化学式19】

※【化学式20】

30



※40



ここで、 l は0、1、2又は3であり、 R_1 と R_2 はH、 CH_3 、 C_2H_5 、ノルマル C_3H_7 またはイソC

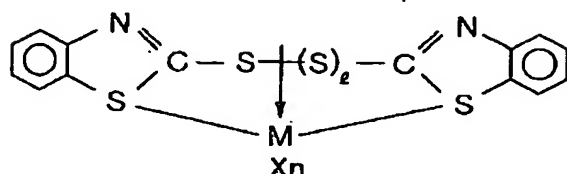
H_7 、 R_1 はHで、 R_2 は CH_3 、 C_2H_5 、ノルマル C_3H_7 またはイソ C_3H_7 、または R_1 は C_2H_5 で、 R_2 は

50

11

C₆H₅である。またXは陰イオン単座配位子で、n = 2 ~ 3である。

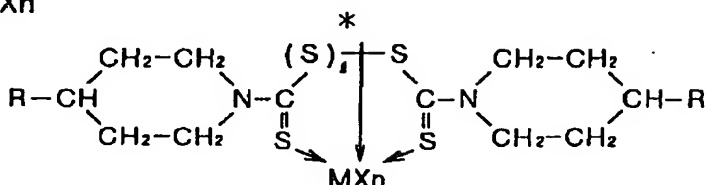
【化学式21】



12

※ここで、1は0、1、2又は3であり、Xは陰イオン単座配位子で、n = 2 ~ 3である。

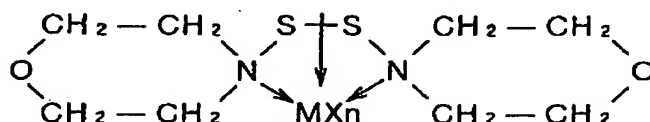
【化学式22】



ここで、RはHで、l = 1 ~ 4 または Rは炭素数1 ~ 3のアルキル基で、l = 1 ~ 4 である。Xは陰イオン

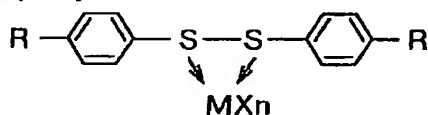
※単座配位子で、n = 2 ~ 3である。

【化学式23】



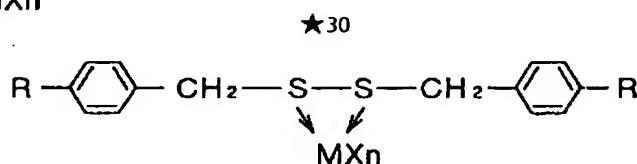
ここで、Xは陰イオン単座配位子で、n = 2 ~ 3である。

【化学式24】



★ここで、RはH、CH₃、OCH₃、OH または C₆H₅である。またXは陰イオン単座配位子で、n = 2 ~ 3である。

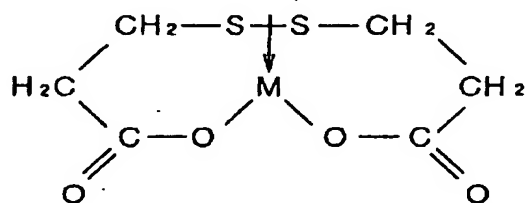
【化学式25】



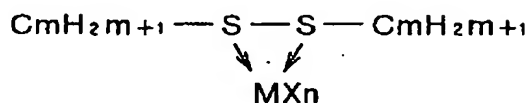
★30

ここで、RはH、CH₃、OCH₃、または OHである。またXは陰イオン単座配位子で、n = 2 ~ 3である。

【化学式26】

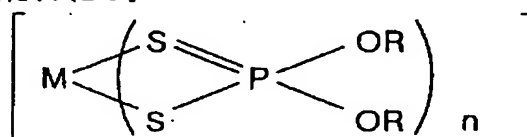


【化学式27】



40 ここでm = 1 ~ 12で、Xは陰イオン単座配位子で、n = 2 ~ 3である。

【化学式28】



ここでRはアルキル基 (C = 1 ~ 12) である。化学式

50 1 ~ 28に明かなように、これらの金属キレート化合

物は、配位原子の少なくとも1つが硫黄であり、亜鉛、マンガン、鉄、モリブデン、錫、アンチモンの内の一種以上の金属へキレートしている。この金属キレート化合物は疎水性の微粒子であるが、 $\text{pH} 8.0 \sim 13.0$ において、陰イオンまたは非イオン系界面活性剤で水に分散し、水の中に安定に分散し続ける。あるいはこの金属キレート化合物を微粉化すると、界面活性剤等を利用しなくても相当長時間に亘って沈殿しないように懸濁させておくことができ、攪拌ないし振動を加えることで物理的に懸濁させておくこともできる。このために油類ないし有機溶媒を全く必要としない水系潤滑剤を実現することができる。この懸濁ないし分散液を金属素材表面と金属型の成形面の少なくとも一方に塗布すると、塗布された表面に潤滑膜が形成される。この潤滑膜は表面に良くなじみ、金属素材の塑性加工中に容易なことでは表面から剥離しない。また良好な潤滑性を有し、素材と型が焼き付いてしまうことを効果的に予防する。またこの潤滑剤は、塗布する金属表面に油分さえなければその表面に良く付着するという利点を有し、脱脂、洗浄などの準備工程が不要であるという特徴を備えている。さらにまた、この潤滑剤は特別な管理を必要とせず、リサイクルが可能であり、通常管理は消費分を補充するだけでよい。又、塑性加工後に、電子ビーム溶接を実施するような場合にも、厳重な洗浄を必要としない。塗布の方法には種々の方法を用いることができ、たとえば、素材の表面に塗布する場合、素材を潤滑剤中に浸漬したり、ブラシで塗ったり、スプレーするなどの任意の方法を採用することができる。又、型の成形面に塗布する場合には、ブラシで塗ったり、スプレーするなどの方法を採用することができる。さらに、潤滑剤を塗布した素材や型を放置して潤滑剤を自然乾燥させてもよいが、必要に応じて強制乾燥させても良い。強制乾燥させる場合、熱風を当てる方法、素材や型を余熱しておく方法、高周波加熱して乾燥させる方法など任意の方法を採用する事ができる。なお、乾燥の程度も必要に応じて調整可能であり、完全乾燥させたり、半乾燥させたりできる。乾燥の程度は、乾燥温度や乾燥時間によって任意に調整できる。また、あらかじめ金属キレート化合物を調整して於いて水に加える代わりに、液中で金属キレート化合物を生成しても良い。すなわち、配位原子の少なくとも一つを硫黄とする一種以上のキレート剤と、亜鉛、マンガン、鉄、モリブデン、錫、アンチモンの内の一種以上の金属の塩、酸化物または水酸化物と、陰イオンまたは非イオン系界面活性剤が加えられた潤滑剤を利用しても良い。この潤滑剤も全く同様に利用することができる。化学式1~28に示す金属キレート化合物の場合、金属の複数の配位座の全部に硫黄を配位原子とするキレート配位子が配位していても良い。これに代えて、金属の一部の配位座にのみ硫黄を配位原子とするキレート配位子が配位し、残りの配位座には硫黄を配位原子としない配位子が

配位しても良い。硫黄を配位原子としない配位子の例として、水酸化物イオン、縮合リン酸、ポリカルボン酸型高分子活性剤及び／又はポリオキシカルボン酸が好適である。化学式1~28は、金属の複数の配位座の一部にのみ化学式で示されている硫黄を配位原子とするキレート配位子が配位しているものをも示している。金属表面にリン酸皮膜が施されている場合、化学式1~28に示すキレート配位子（式中のMを除いたもの）の水溶液のなかにその金属を浸漬すると、リン酸皮膜内に存在する亜鉛イオンないし鉄イオンへ硫黄を配位原子とするキレート配位子が配位してリン酸皮膜上に結晶性の混配位子金属キレート化合物が生成されてこれが潤滑作用をもたらす。また金属表面にリン酸皮膜が施されている場合、金属の複数の配位座の一部に硫黄を配位原子とするキレート配位子が配位し、残部の配位座にそれ以外の配位子が配位している金属キレート化合物の水溶液のなかにその金属を浸漬すると、そのリン酸皮膜の上に結晶性の複核キレート化合物が生成されこれも潤滑作用をもたらす。潤滑膜が2種類以上の金属キレート化合物を含んでいると、それぞれの潤滑作用が相乗して得られ、非常に良好な結果が得られる。上記に説明した潤滑剤は、主として鉄、とりわけ鋼、及び鉄合金の表面に強固に付着して潤滑膜を形成するが、アルミニウムなどの非鉄金属に対して使用することもできる。本潤滑剤には各種の添加剤、例えば、 pH 調整剤、粘度調整剤、防腐剤、消泡剤などを添加することができる。特に、可溶性縮合リン酸塩、脂肪酸ナトリウム塩、脂肪酸カリウム塩、可溶性ポリカルボン酸型高分子活性剤及び／又は可溶性ポリオキシカルボン酸塩を添加することが好ましい。これらは金属キレート化合物の水に対する分散性を高めたり、潤滑膜の金属表面に対する付着力を高める。次に実験例の説明をする

【実施例】（第1実験例）予めステアリン酸ナトリウム20gを1000mlの温水中に溶解させたなかにビスー（N，N-ジエチルジチオカルバマト）亜鉛150gを加え、静かに攪拌して水系潤滑剤とした。この第1実験例と同種の水系潤滑剤としてのものとして下記を指摘できる。金属キレート化合物としては、ビスー（N，N-ジエチルジチオカルバマト）亜鉛に限られず、化学式1~28に例示した各種のもの、例えば、N，N-ジブチルジチオカルバマトオキシモリブデンサルファイド等に代えることができる。陰イオン系又は非イオン系界面活性剤としてこの実験例ではステアリン酸ナトリウムを用いているが、良く知られている他の陰イオン系又は非イオン系界面活性剤、例えば、脂肪酸のナトリウム塩及び／又は脂肪酸のカリウム塩によっても、 $\text{pH} 8.0 \sim 13.0$ に調整することで、金属キレート化合物を良く水に分散させることができる。金属キレート化合物を微粉末化して水に加えて攪拌して懸濁させてもほぼ同様の水系潤滑剤が得られる。

(第2実験例) N, N-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム3水塩78g/300ml水溶液中に、硫酸亜鉛7水塩50g/200ml水溶液を攪拌しながら加え、ビスー(N, N-ジエチルジチオカルバマト)亜鉛の懸濁液を調整する。別に、ステアリン酸ナトリウム20g、3縮合リン酸ナトリウム20gとポリカルボン酸型高分子活性剤20gを含む温液(500ml)に、N, N-ジブチルジチオカルバマトオキシモリブデンサルファイド100gを分散させた懸濁液を調整する。両懸濁液を攪拌混合して水系潤滑剤を得た。この第2実験例と同種の水系潤滑剤として下記のものを指摘できる。N, N-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム3水塩水溶液に加えて金属キレート化合物を生成させる硫酸亜鉛水塩水溶液を他の水溶性亜鉛塩又は水酸化亜鉛に置き換えることができる。また、マンガン、鉄、モリブデン、錫、アンチモンの水溶性塩に置き換えることができる。第2実験例が第1実験例と大きく異なる点は、2種類以上の金属の金属キレート化合物を用いることであり、前記例では亜鉛とモリブデンを用いる。亜鉛、マンガン、鉄、モリブデン、錫、アンチモンのなかから任意の2種類以上を組み合わせる用いることができる。用いるキレート配位子は、化学式1~28に示したなかの任意のものを採用するすることができる。3縮合リン酸ナトリウムはなくとも良いが、加えた方が金属キレート化合物の分散性が向上する。ポリカルボン酸型活性剤もなくとも良いが、加えた方が金属に対する潤滑膜の付着性が向上する。ポリカルボン酸型高分子活性剤に代えて可溶性のポリオキシカルボン酸塩を加えても良い。

(第3実験例) まず、硫酸亜鉛7水塩57.8g/300ml水溶液中に、N, N-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム3水塩45.3gと水酸化ナトリウム8.5gを水200mlにとした溶液を、攪拌しながら徐々に注加して、モノー(N, N-ジエチルジチオカルバマト)-ヒドロクソアクア亜鉛の懸濁液を調整する。モノー(N, N-ジエチルジチオカルバマト)-ヒドロクソアクア亜鉛は、亜鉛の複数の配位座の一部に硫黄を配位原子とするキレート配位子が強く配位し、残りの配位座に水酸化ナトリウムイオンが弱く配位している。モノー(N, N-ジエチルジチオカルバマト)-ヒドロクソアクア亜鉛は、ステアリン酸ナトリウム等の脂肪酸のナトリウム塩及び/又は脂肪酸のカリウム塩により水に分散させることができる。この実験例と同種のものとして下記の潤滑剤を例示できる。金属の複数の配位座の一部へキレートする硫黄を配位原子とするキレート配位子は、化学式1~28に示す任意の配位子に置き換えることができる。残部の配位座へ配位する水酸化ナトリウムイオンは硫黄を除く任意の水酸化物イオンに置き換えることができる。前記実験例と同様に、可溶性縮合リン酸塩、可溶性ポリカルボン酸型高分子活性剤及び/又は可溶性ポリオキシカルボン酸塩を必要に応じて付加すると

ともできる。

(第4実験例) まず、硫酸亜鉛7水塩57.8g/300ml水溶液中に、3縮合リン酸ナトリウム18g/100mlを攪拌しながら徐々に注加して3縮合リン酸亜鉛結晶性沈殿の懸濁液を調整する。このなかへN, N-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム3水塩45.3g/200mlを攪拌しながら徐々に注加すると、モノー(N, N-ジエチルジチオカルバマト)-トリボスファート亜鉛の結晶性沈殿(以下Gという)が得られる。別に、ステアリン酸ナトリウム20g、3縮合リン酸5ナトリウム10gとポリカルボン酸型活性剤12gを500mlの温水に溶かした溶液中に、N, N-ジブチルジチオカルバマトオキシモリブデンサルファイド100gを分散させた液(以下Hという)を用意する。GとHを攪拌混合してえられる黄色い分散系を潤滑剤とする。モノー(N, N-ジエチルジチオカルバマト)-トリボスファート亜鉛は、亜鉛の複数の配位座の一部に硫黄を配位子とするキレート配位子が強く配位し、残りの配位座に3縮合リン酸5ナトリウムが酸素陰イオンを介して弱く配位している。残りの配位座に酸素陰イオンを介して弱く配位するものは、3縮合リン酸5ナトリウム等の縮合リン酸に限られず、ポリカルボン酸型高分子活性剤及び/又はポリオキシカルボン酸に代えることができる。第4実験例が第3実験例と大きく異なる点は、2種類以上の金属の金属キレート化合物を用いることであり、前記例では亜鉛とモリブデンを用いる。これに代えて亜鉛、マンガン、鉄、モリブデン、錫、アンチモンのなかから任意の2種類以上を組み合わせる用いることができる。2種類以上の金属キレート化合物において、両方とも硫黄を配位原子とするキレート配位子が金属の複数の配位座の一部に配位していても良いが、上述の様に、一方の金属キレート化合物では金属の複数の配位座の全部に硫黄を配位原子とするキレート配位子が配位していても良い。用いるキレート配位子は、化学式1~28に示したなかの任意のものを採用するすることができる。

(第5実験例) 5%-N, N-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム3水塩の温溶液(pH10)のなかへ、予めリン酸皮膜を施した金属素材を浸漬してリン酸皮膜上に生成させた結晶性混配位子亜鉛キレート化合物を潤滑材とする。pHを6.5~13.5の範囲に調整しておく、N, N-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(硫黄を配位原子とする配位子)がリン酸皮膜内の亜鉛イオンないし鉄イオンと配位してリン酸皮膜上に結晶性混配位子亜鉛ないし鉄キレート化合物が生成され、これが潤滑膜となる。キレート配位子は化学式1から28に示す任意のものでよい。

(第6実験例) 硫酸亜鉛7水塩40g/200ml中に、N, N-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム3水塩31g及び水酸化ナトリウム5.9gの混合水溶液(150ml)を攪拌しながら徐々に注加してモノー

(N, N-ジエチルジチオカルバマト) ヒドロクソアクア亜鉛の懸濁液(以下Iという)を得る(pH11.5~12.0)。予めリン酸皮膜を施された金属素材を、40~50°のI中に浸漬してIを30~60秒間攪拌すると、リン酸皮膜上に結晶性複核亜鉛キレートが得られる。これを潤滑膜とする。また、実験例1から4で得られた潤滑剤に、予めリン酸皮膜を施された金属素材を浸漬することでも、リン酸皮膜上に結晶性複核亜鉛キレートが得られる。キレート配位子は化学式1から28に示す任意のものでよく、特に硫黄を配位子とするキレート配位子が金属の配位座の一部に配位して残りの配位座には硫黄を含まない配位子が配位していることが好ましい。この場合、硫黄を含むキレート配位子が金属に配位し、硫黄を含まない配位子がリン酸皮膜内の亜鉛イオンないし鉄イオンと配位し、結晶性複核金属キレート化合物が得られる。これら第1~6実施例で調製した潤滑剤を試験用の穴明けしたピレット(減面率12%の場合:穴内径15mm、外形29.9mm、長さ50mmの円筒部材を使用)の穴内面に塗布して、150°Cの熱風を60*

*秒あてて乾燥した。この処理に要した時間はおよそ2分であった。比較のために、同一のピレットにリン酸皮膜を形成し、その上に金属石鹸の膜を生成したものを用意した(比較例1)。この処理に要した時間は30分以上であった。さらに比較のために、同一のピレットに加工油(潤滑助剤添加済み)を塗布したものを用意した(比較例2)。この処理に要した時間はおよそ30秒であった。それぞれのピレットについてボール通し試験を行った。この試験はピレットの穴の径より大きい径を有する鉄球を強制的にピレットの穴に通してピレットを塑性変形させる際に必要とされた荷重を測定し、かつピレットの内径の表面性状から潤滑性能を評価するものであり、その荷重が低いほど良好に潤滑されてスムーズな塑性加工が可能となることを示す。その結果(最大荷重)を下記の表に示す。表中減面率とは変形前後のピレットの穴の径の変化率を示し、数字が大きいほど変形の程度が高いこと、すなわち重加工されていることを示す。また表面性状の焼付が生じないかあるいは生じてもその長さが短いほど、よく潤滑されていることがわかる。表中の数字は荷重を示す(単位t)

減面率	6%	8%	10%	12%	処理時間
実験例 1	19.625	NG	NG	NG	2分
実験例 2	11.676	15.858	20.721	NG	2分
実験例 3	13.930	16.710	NG	NG	2分
実験例 4	9.265	9.876	11.934	15.992	2分
実験例 5	10.176	13.945	17.116	20.174	2分
実験例 6	8.096	9.371	10.767	15.130	2分
比較例 1	8.383	10.128	14.068	18.060	30分
比較例 2	21.391	NG	NG	NG	30秒

表中、NGは鉄球とピレットが焼き付いて、良好な表面性状が得られなかったことを示す。本発明の全ての実験

例で重加工が可能になるわけではないが、軽加工は全ての実験例で可能であり、全ての実験例でオイルを利用する場合に比して良好な潤滑性能が得られることが確認された。また、本発明の潤滑剤のなかから適宜に選択することで、重加工も可能となる。本実施例のものは、塗布して潤滑膜を形成させるだけで、比較例1と同等の成績を得ることができ、十分に実用化できることが確認される。また処理時間もおよそ2分で済み、非常に短時間で処置できる。特に、比較例2と比べると性能差が顕著であり、比較例2では加工できない場合にも本実施例によると加工できることが確認される。

【発明の効果】本発明の潤滑剤液によると、塗布するという簡単な操作で、リン酸皮膜を形成してその上に金属*

* 石鹸の膜を生成するという面倒でやっかいな操作をする場合と同等の性能を実現する強固な潤滑膜が形成できる。この発明では油を使用しないために、作業環境を悪化させたり、後で脱脂処理を必要とすると言った問題を引き起こさない。又、塗布すれば良いことから、大がかりな設備を必要としたり、一度に多量を処理しなければならないといった問題も解決される。このため素材の塑性加工装置に隣接する狭いスペースに潤滑膜の形成のための装置を配置し、塑性加工装置のサイクルに追従させて潤滑膜を形成して両処理の間に余分の在庫を必要としないこと、あるいは短いリードタイムを実現するといったことが可能となる。

【手続補正書】

【提出日】平成13年5月21日（2001. 5. 21）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【課題を解決するための手段】この発明は上述の課題を解決するものであり、油を含まない水系潤滑剤を塗布することで表面に潤滑膜が形成されるようにする。これができるれば、油を使用しないために、作業環境を悪化させたり、後で脱脂処理を必要とすると言った問題が解決される。又、塗布すれば良いことから、大がかりな設備を必要としたり、一度に多量の素材を処理しなければならないといった問題も解決される。請求の範囲1に記載の発明は水系潤滑剤自体に関し、この水系潤滑剤は金属キレート化合物を水に懸濁ないし分散させたものである。ここで用いる金属キレート化合物は、配位原子の少なくとも一つを硫黄とする複座又は多座のキレート配位子が、亜鉛、マンガン、鉄、モリブデン、錫、アンチモンの内の一種以上の金属の配位座に配位したものである。ここでいう懸濁とは、例えば攪拌等を続けることで金属キレート化合物が水中に分布していることをいう。また分散とは界面活性剤等によって金属キレート化合物が沈殿を生じない状態で水中に分布していることをいう。金属キレート化合物を水に分散させるには、陰イオン系または非イオン系界面活性剤が好適に用いられる。上記金属の配位座は複数有り、その複数の配位座の内の一部にのみ上記キレート配位子が配位し、残部の配位座には硫

黄を配位原子としない配位子が配位している。この潤滑剤は、予め作成された金属キレート化合物を水に分散させて製造することもでき、あるいは、金属塩が溶解している水溶液にキレート配位子を加えることで製造することもできる。金属の種類は1種類以上の任意の種類数で良く、種類数が多くなると加工可能な条件や加工可能な金属の種類が拡大する。この水系潤滑剤は金属素材表面及び／又は金属型の成形表面に塗布されて金属表面に強固な潤滑膜を形成する。この潤滑膜は硫黄を配位原子とするために、極圧されるとトライボ反応によって分解してイオウラジカルを生成する。このイオウラジカルは反応性に富んでおり、金属表面と迅速に反応して潤滑効果を有する硫化金属を生成する。またこのイオウラジカルは金属キレート化合物が分解することで生成される金属イオン（亜鉛、マンガン、鉄、モリブデン、錫、アンチモンの内の一種以上）と反応し、これもまた潤滑効果を有する硫化金属を生成する。このようにしてこの水系潤滑剤は良好な潤滑作用をもたらす。請求の範囲3に記載の水系潤滑剤は、前記した水系潤滑剤に、可溶性縮合リン酸塩、可溶性ポリカルボン酸型高分子活性剤及び／又は可溶性ポリオキシカルボン酸塩が添加されている。これらの補助剤が付加されていると、潤滑膜の性能が向上する。可溶性縮合リン酸塩は系内に存在する界面活性剤と相俟って疎水性微粒子である金属キレート化合物の分散性を高める。可溶性ポリカルボン酸型高分子活性剤や可溶性ポリオキシカルボン酸塩は、潤滑膜の金属表面への付着力を高める。この補助剤が添加された水系潤滑剤を用いると厳しい重加工が可能となる。この発明は下記の記載を参酌することでより明確に把握される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 1 0 M	135/22	C 1 0 M	135/22
	135/26		135/26
	135/32		135/32
	135/36		135/36
	145/12		145/12
	159/18		159/18
// C 1 0 N	10:04	C 1 0 N	10:04
	10:08		10:08
	10:10		10:10
	10:12		10:12
	10:14		10:14
	10:16		10:16
	20:00		20:00 Z
	30:00		30:00 A
	30:06		30:06
	40:24		40:24 Z
(72)発明者 竹内 雅彦	愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内	(72)発明者 河原 文雄	愛知県豊田市柿本町7丁目16番地1 株式会社メックインターナショナル内
(72)発明者 池末 富三夫	愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内	(72)発明者 伴野 満	愛知県豊田市柿本町7丁目16番地1 株式会社メックインターナショナル内
(72)発明者 樫村 徳俊	愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内	F ターム (参考)	4H104 AA20 BG10A BG10C BG12A BG12C BG14A BG14C BG17A BG17C BG19A BG19C CB07 DB04A DB04C EA17C EB04 FA02 FA04 FA05 FA06 FA07 FA08 LA03 LA11 PA23